

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.02.03 #3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月23日

REC'D 24 APR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-214450

[ST.10/C]:

[JP2002-214450]

出 願 人

Applicant(s):

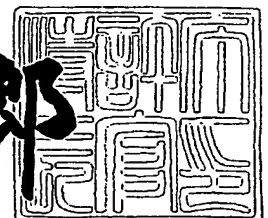
株式会社日鉱マテリアルズ
株式会社ジャパンエナジー
鹿島石油株式会社
株式会社ペトカマテリアルズ

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3022843

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU140723B1

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会社ペトカマテ
リアルズ内

 【氏名】 梶谷 芳男

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会社ペトカマテ
リアルズ内

 【氏名】 田崎 博

【特許出願人】

 【識別番号】 591007860

 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

 【代表者】 岡田 昌徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000231109

 【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

 【代表者】 高萩 光紀

【特許出願人】

 【識別番号】 000181343

 【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社

 【代表者】 高橋 雅博

【特許出願人】

 【識別番号】 301054313

 【氏名又は名称】 株式会社ペトカマテリアルズ

【代表者】 入野 健

【代理人】

【識別番号】 100088270

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 毅

【電話番号】 (03)5992-3559

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058182

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206457

【包括委任状番号】 9102697

【包括委任状番号】 0206458

【包括委任状番号】 0206456

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物を懸濁したアルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液に他元素の塩の水溶液を滴下し、前記“主体となる金属の化合物”の表面に他元素の化合物を沈殿析出させた後、この他元素化合物を析出付着させた主体化合物とリチウム化合物とを混合して焼成することを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 2】 “主体となる金属の化合物”における金属がCo、Mn又はNiである、請求項 1 記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 3】 “他元素”が遷移金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni並びにCu）、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs並びにFr）、アルカリ土類金属（Be、Mg、Ca、Sr、Ba並びにRa）、B及びAlのうちの 1 種以上である、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 4】 “主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率がモル比で 99 : 1 ~ 40 : 60 であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 5】 “主体となる金属の化合物”における金属がMnであり、“他元素”がCo、Ni、Al、Mg及びTiのうちの 1 種以上である、請求項 1 又は 4 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 6】 “主体となる金属の化合物”における金属がCoであり、“他元素”がMn、Ni、Al、Mg及びTiのうちの 1 種以上である、請求項 1 又は 4 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 7】 “主体となる金属の化合物”における金属がNiであり、“他元素”がCo、Mn、Al、Mg及びTiのうちの 1 種以上である、請求項 1 又は 4 の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、初期容量、サイクル特性並びに高温安全性等の電池性能の向上に資するリチウム二次電池用正極材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高い放電電圧を示すと共にエネルギー密度の点でも優れた特性を有しているとして、リチウム二次電池に関する開発競争は過熱の度合いを一段と高めつつある。

【0003】

このリチウム二次電池は、“正極”，“負極”及び両電極間に介在する“電解質を保持したセパレータ”の3つの基本要素によって構成される。

このうち、正極及び負極には、“活物質，導電材，結着材及び必要に応じて可塑剤を分散媒に混合分散させて成るスラリー”を金属箔や金属メッシュ等の集電体に塗工したものが使用されている。

【0004】

このうちの正極に適用される活物質としては、リチウム・コバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{CoO}_2$: $0 \leq x \leq 1$) やリチウム・マンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$: $1.0 \leq x \leq 1.2$) 等が知られている。

一方、負極に適用される活物質としては、リチウム箔やリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質（例えばコークス系炭素や黒鉛系炭素等の炭素材料）が一般に適用される。

【0005】

また、導電材としては、電子伝導性を有する物質（例えば天然黒鉛，カーボンブラック，アセチレンブラック等）が用いられ、結着材としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE），ポリフッ化ビニリデン（PVDF），ヘキサフロロプロピレン（HFP）等のフッ素系樹脂やこれらの共重合体等が一般に用いられている。

分散媒としては、結着材を溶解することが可能な有機溶媒、例えばアセトン，メチルエチルケトン（MEK），テトラヒドロフラン（THF），ジメチルホル

ムアミド、ジメチルアセタミド、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が用いられる。

必要に応じて加えられる可塑剤としては、スラリーが集電体に塗工され成膜された後に電解液との置換が可能な“有機溶媒”が適切で、フタル酸ジエステル類が好ましい。

【0006】

そして、スラリーが塗工される集電体としては、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられる。

【0007】

なお、塗工に必要なスラリーは上記活物質、導電材、結着材、分散媒及び可塑剤を所定の比率で混練して調整され、これらスラリーの集電体への塗工には、グラビアコート、ブレードコート、コンマコート、ディップコート等の各種塗工方法を適用することができる。

【0008】

また、セパレータに保持させる電解質としては、液体系、ポリマー系あるいは固体系のものが知られているが、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される液体系のものが良く用いられている。この場合の溶媒としては、ポリエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の有機溶媒が適当であり、またリチウム塩としては LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等が好ましいとされている。

【0009】

ところで、リチウム二次電池用の正極材料として用いられる前記リチウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等は、一般に、リチウム二次電池用正極材料の主体となる化合物（酸化マンガンや酸化コバルト等）とリチウム化合物（炭酸リチウム等）を所定の割合で混合し、それを熱処理することにより合成されている。

【0010】

また、近年、電池性能の向上要求に対処するため、上記リチウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等のリチウム二次電池用の正極材料に少量の他の元素をドーブ（添加）することも行われており、この場合には、リチウム二次電池用正極材料の主体となる化合物（酸化マンガンや酸化コバルト等）とリチウム化合物（炭酸リチウム等）とドーブ元素の化合物（酸化コバルトや炭酸マンガン等）を所定の割合で混合し、それを熱処理することによりリチウム二次電池用の正極材料が合成されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、リチウム二次電池に対する電池性能向上要求は一段と厳しさを増し、特にその“初期容量”、“サイクル特性”、更には高温下でも特性が損なわれることのない“安全性”の更なる改善が強く望まれるようになって、正極材料の面からも上記要求性能を達成するための研究が競って行われるようになった。

【0012】

このような状況に鑑み、本発明の目的は、電池の初期容量、サイクル特性、安全性の点で更に優れた性能を安定して発揮し得るリチウム二次電池用の正極材料を提供することに置かれた。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、「性能改善のためにリチウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等のリチウム二次電池用の正極材料に他の元素をドーブする際、そのドーブ法として、酸化マンガンや酸化コバルト等の“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”の粉末に酸化コバルトや炭酸マンガン等といったドーブ元素化合物の微粉末を混合して焼成する従来法によるのではなく、まず粉末状の“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”の表面に化学的手法によりドーブ元素の化合物を析出付着させた後、このような処理を施した“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”と炭酸リチウム等のリチウム化合物とを混合して焼成した場合には、優れた初期容量、サイクル特性、安全性を示すリチウ

ム二次電池が実現される正極材料を安定して得られるようになる」との知見を得ることができた。

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記知見事項等を基にしてなされたもので、次の①項乃至⑦項に示すリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供するものである。

① リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物を懸濁したアルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液に他元素の塩の水溶液を滴下し、前記“主体となる金属の化合物”の表面に他元素の化合物を沈殿析出させた後、この他元素化合物を析出付着させた主体化合物とリチウム化合物とを混合して焼成することを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。

② “主体となる金属の化合物”における金属がCo、Mn又はNiである、前記①項記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

③ “他元素”が遷移金属（Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni並びにCu）、アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs並びにFr）、アルカリ土類金属（Be、Mg、Ca、Sr、Ba並びにRa）、B及びAlのうちの1種以上である、前記①項または②項に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

④ “主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率がモル比で99：1～40：60であることを特徴とする、前記①項乃至③項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

⑤ “主体となる金属の化合物”における金属がMnであり、“他元素”がCo、Ni、Al、Mg及びTiのうちの1種以上である、前記①項又は④項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

⑥ “主体となる金属の化合物”における金属がCoであり、“他元素”がMn、Ni、Al、Mg及びTiのうちの1種以上である、前記①項又は④項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

⑦ “主体となる金属の化合物”における金属がNiであり、“他元素”がCo、Mn、Al、Mg及びTiのうちの1種以上である、前記①項又は④項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

なお、「リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物」としては、例えばリチウム・コバルト複合酸化物系二次電池用正極材料の主体となるコバルトの酸化物や、リチウム・マンガン複合酸化物系二次電池用正極材料の主体となるマンガンの酸化物や、リチウム・ニッケル複合酸化物系二次電池用正極材料の主体となるニッケルの酸化物といった金属酸化物のほかに、炭酸塩や水酸化物等の化合物を挙げることができる。また、共沈法で作製した水酸化物や酸化物も利用できる。

ここで、前記「マンガンの酸化物」としては、例えば特開 2 0 0 0 - 2 8 1 3 5 1 号公報に示される「“金属マンガンのアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガン”を酸化処理して得た平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の酸化マンガン」が好適であると言える。

【0016】

“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”を懸濁させる「アルカリ溶液」としては、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が挙げられ、同じ用途に用いられる「炭酸塩溶液」としては炭酸ナトリウム水溶液や炭酸カリウム水溶液等が、「炭酸水素塩溶液」としては炭酸水素ナトリウム水溶液や炭酸水素カリウム水溶液等が挙げられる。

また、炭酸リチウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸水素リチウム水溶液も利用できる。

【0017】

そして、前記「他元素の塩」とは、特性改善に有効と考えられるドーパ金属元素の塩のことであり、具体的には、遷移金属 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 並びに Cu) や、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs 並びに Fr), アルカリ土類金属 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba 並びに Ra), B あるいは Al を含む硫酸塩, 硝酸塩, 塩化物あるいは有機酸塩が挙げられる。

【0018】

本発明では、まず上記“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”を懸濁した溶液に上記“他元素の塩”の水溶液を滴下して前記“主体となる

金属の化合物”の表面に“他元素”の化合物を沈殿析出させるが、この際、“主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率をモル比で99:1～40:60とするのが良く、これによって様々な性能が安定して得られる。

【0019】

また、他元素化合物を析出付着させた主体化合物と混合して焼成される「リチウム化合物」としては、特に限定されるものではないがリチウム二次電池用正極材料の製造に多用される炭酸リチウムが好ましく、これらの焼成条件もリチウム二次電池用正極材料の製造に適用される公知の条件で良い。

【0020】

上述のように、特性改善のためにCoやMn等をリチウム二次電池用正極材料にドーピングする際、本発明法では従来のような「ドーピングする金属の化合物粉末を正極材料原料粉末に混合して焼成する方法」は採らない。

本発明の方法では、まず、リチウム・マンガン複合酸化物系正極材料の場合における酸化マンガンや、リチウム・コバルト複合酸化物系正極材料の場合における酸化コバルト、あるいはリチウム・ニッケル複合酸化物系正極材料の場合における酸化ニッケル等の粉末状主体化合物を、アルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液（例えば炭酸水素ナトリウム水溶液等）に懸濁させ、これに硫酸コバルトや硫酸マンガン等といったドーピングする金属（他元素）の塩の水溶液を滴下する。この処理によって、例えば、主体化合物たる酸化マンガン粒の表面に硫酸コバルトの反応生成物である炭酸コバルトが析出付着し、炭酸コバルトで均一に覆われた酸化マンガン粒が得られる。

【0021】

次いで、このドーピング元素（他元素）の化合物で覆われた主体化合物をリチウム化合物（炭酸リチウム等）と混合して焼成すると、ドーピングむらが極力少なくて均一性の極めて高い他元素ドーピングのリチウム二次電池用正極材料が得られる。

そして、このような本発明の方法によって得られるリチウム二次電池用正極材料を適用したリチウム二次電池には、リチウム二次電池に対する厳しい性能要求にも応え得る優れた初期容量、サイクル特性、安全性を認めることができる。

【0022】

次いで、本発明を実施例によって説明する。

【実施例】

〔実施例 1〕

“前述した特開 2 0 0 0 - 2 8 1 3 5 1 号公報に開示されている方法に従って金属 Mn のアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガンを酸化処理し、これにより得られた平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の酸化マンガンを、リチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とした。

【0023】

次いで、 0.3tL/L の炭酸水素ナトリウム水溶液 6 リットル中に上記酸化マンガンを 1 kg を懸濁させ、これに 0.22tL/L の硫酸コバルト水溶液を 0.2L/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、水洗処理をして、表面に炭酸コバルトがコーティングされた酸化マンガンを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化マンガンについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化マンガンの表面上に炭酸コバルトが均一にコーティングされていることを確認したが、その Mn と Co のモル比は $95 : 5$ であった。

【0024】

続いて、上記“炭酸コバルトがコーティングされた酸化マンガン”に、 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Co})$ 比が 0.53 となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを 750°C にて 10 時間大気中で焼成し、 $5\% \text{Co}$ ドープのマンガ心酸リチウム (LiMn_2O_4) を得た（これを実施例 1 材料と称す）。

得られた材料の平均粒径は $10\ \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、そしてタップ密度は 2.1g/cc であった。また、Na に代表されるアルカリ金属類は 500 ppm 以下で、S についても 1000 ppm 以下という純度の高い材料であった。

【0025】

一方、比較のため、前記実施例と同じ酸化マンガンに市販の微粉酸化コバルトと炭酸リチウム粉体とを混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の $5\% \text{Co}$ ドープのマンガ心酸リチウムを作製した（これを比較例 1 材料と称す）。

【0026】

次に、それぞれの材料 8 5 %、アセチレンブラック 8 %、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）7 %のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した 2 0 3 2 型コインセル様式とし、また電解液には 1 モルの LiPF_6 を EC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が 1 : 1 である溶媒に溶解したものを用いた。

【 0 0 2 7 】

この評価用のリチウム二次電池を用い、その初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表 1 に示す。

なお、サイクル特性については、5 5℃で 1 0 0 サイクル使用後の容量保持率を調査した。

また、安全性については、正極材料から電気化学的に Li を抜いた後、示差熱分析（D S C）を行って酸素脱離温度を調査した。この D S C による酸素脱離温度とは、正極材料の温度を上げて行ったときに酸素を脱離する温度であり、その温度の高い方が安全性が高いことは言うまでもない。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 1 材料使用のもの	比較例 1 材料使用のもの
初 期 容 量	1 2 0 m A h / g	1 1 5 m A h / g
サイクル特性	9 1 %	8 2 %
安 全 性	3 6 0 ℃	3 5 4 ℃

【 0 0 2 9 】

表 1 に示される結果からも明らかなように、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【0030】

〔実施例 2〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで 0.35ml/L の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

次に、この炭酸リチウム水溶液に市販の酸化コバルト（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.9\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 2.5g/cc ）1 kg を懸濁させ、これに 0.18ml/L の硫酸マンガン水溶液を 0.2L/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、水洗処理を行って、表面に炭酸マンガンがコーティングされた酸化コバルトを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化コバルトについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化コバルトの表面上に炭酸マンガンが均一にコーティングされていることを確認したが、その Co と Mn のモル比は 95 : 5 であった。

【0031】

続いて、上記“炭酸マンガンがコーティングされた酸化コバルト”に、 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Co})$ 比が 1.00 となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを 850°C にて 10 時間大気中で焼成し、5 % Mn ドープのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を得た（これを実施例 2 材料と称す）。

得られた材料は、平均粒径が $6\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 、そしてタップ密度が 2.2g/cc であった。また、Ca が 500 ppm、S が 1500 ppm であったが、市販酸化コバルトの不純物品位と一致しており、反応による汚染はなかった。

【0032】

一方、比較のため、市販の酸化コバルトと炭酸マンガンと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の 5 % Mn ドープのコバルト酸リチウムを作製した（これを比較例 2 材料と称す）。

【0033】

次に、それぞれの材料 85 %、アセチレンブラック 8 %、PVDF（ポリフッ

化ビニリデン) 7%のスラリーを、NMP (N-メチルピロリドン) を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC (エチレンカーボネート) /DMC (ジメチルカーボネート) の比が1:1である溶媒に溶解したものをを用いた。

【0034】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例2材料使用のもの	比較例2材料使用のもの
初 期 容 量	145mAh/g	140mAh/g
サイクル特性	95%	90%
安 全 性	230℃	225℃

【0036】

表2に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・コバルト複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが明らかである。

【0037】

〔実施例3〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで

0.35ml/Lの炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

続いて、この炭酸リチウム水溶液に市販の酸化ニッケル（平均粒径 $6 \mu\text{m}$ ，比表面積 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ ，タップ密度 2.4g/cc ）1 kgを懸濁させ、これに0.20ml/Lの硫酸コバルト水溶液を 0.2L/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、水洗処理を行って、表面に炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケルを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化ニッケルについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化ニッケルの表面上に炭酸コバルトが均一にコーティングされていることを確認したが、そのNiとCoのモル比は80 : 20であった。

【0038】

続いて、上記“炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケル”に、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co})$ 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを 750°C にて10時間大気中で焼成し、20%Coドープのニッケル酸リチウム (LiNiO_2) を得た（これを実施例3材料と称す）。

得られた材料の平均粒径は $8 \mu\text{m}$ 、比表面積は $2.2\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は 2.1g/cc であった。

【0039】

一方、比較のため、市販の酸化ニッケルと炭酸コバルトと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の20%Coドープのニッケル酸リチウムを作製した（これを比較例3材料と称す）。

【0040】

次に、それぞれの材料85%，アセチレンブラック8%，PVDF（ポリフッ化ビニリデン）7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1 : 1である溶媒に溶解したものをを用いた。

【 0 0 4 1 】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例 1 の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 3 材料使用のもの	比較例 3 材料使用のもの
初 期 容 量	1 8 5 m A h / g	1 8 0 m A h / g
サイクル特性	8 5 %	8 0 %
安 全 性	2 3 0 ℃	2 2 5 ℃

【 0 0 4 3 】

表 3 に示される結果からも、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【 0 0 4 4 】

〔実施例 4〕

実施例 1 で用いたのと同じ粉体特性の酸化マンガンをリチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とし、その 1 kg を、炭酸リチウムを水に溶解して得た水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した 0.35 ml/L の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットル中に懸濁させ、これに 0.20 ml/L の塩化アルミニウム水溶液を 0.2 L/hr の速度で滴下して同様に反応させ、表面に水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化マンガンを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化マンガんについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び E P M A（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化マンガンの表面上に水酸化アルミニウムが均一にコーティングされていることを

確認したが、そのMnとAlのモル比は90 : 10であった。

【0045】

続いて、上記“水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化マンガ”に対して、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$ 比が0.55となるように炭酸リチウムを混合してから、これらを750℃にて10時間大気中で焼成し、10%Alドープのマンガ酸リチウム(LiMn_2O_4)を得た（これを実施例3材料と称す）。

得られた材料の粉体特性は、平均粒径が10 μm 、比表面積が0.8 m^2/g 、タッブ密度が2.0g/ccであった。

【0046】

一方、比較のため、前記実施例と同じ酸化マンガに市販の微粉酸化アルミニウムと炭酸リチウム粉体とを混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の10%Alドープのマンガ酸リチウムを作製した（これを比較例3材料と称する）。

【0047】

次に、それぞれの材料85%、アセチレンブラック8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1 : 1である溶媒に溶解したものを用了。

【0048】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表4に示す。

【0049】

【表 4】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 4 材料使用のもの	比較例 4 材料使用のもの
初 期 容 量	1 1 0 m A h / g	1 0 8 m A h / g
サイクル特性	9 6 %	9 3 %
安 全 性	3 6 5 ℃	3 5 8 ℃

【 0 0 5 0 】

表 4 に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【 0 0 5 1 】

〔実施例 5〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで 0.35ml/L の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

続いて、この炭酸リチウム水溶液に実施例 2 と同じ粉体特性の市販の酸化コバルト 1 kg を懸濁させ、これに 0.20ml/L の塩化アルミニウム水溶液を 0.2L/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、表面に水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化コバルトを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化コバルトについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化コバルトの表面上に水酸化アルミニウムが均一にコーティングされていることを確認したが、その Co と Al のモル比は 9 5 : 5 であった。

【 0 0 5 2 】

続いて、上記“水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化コバルト”に、

Li/(Co+Al) 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを 850℃にて10時間大気中で焼成し、5%Alドープのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を得た（これを実施例5材料と称す）。

得られた材料の粉体特性は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 2.2g/cc であった。

【0053】

一方、比較のため、市販の酸化コバルトと酸化アルミニウムと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例5と同じ組成の5%Alドープのコバルト酸リチウムを作製した（これを比較例5材料と称す）。

【0054】

次に、それぞれの材料85%、アセチレンブラック8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1:1である溶媒に溶解したものを用了。

【0055】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表5に示す。

【0056】

【表 5】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 5 材料使用のもの	比較例 5 材料使用のもの
初 期 容 量	1 4 3 m A h / g	1 3 8 m A h / g
サイクル特性	9 3 %	9 0 %
安 全 性	2 2 8 ° C	2 2 5 ° C

【 0 0 5 7 】

表 5 に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・コバルト複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【 0 0 5 8 】

〔実施例 6〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで 0.35ml/L の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

続いて、この炭酸リチウム水溶液に実施例 3 で用いた市販の酸化ニッケル 1 kg を懸濁させ、これに、それぞれ 0.20ml/L の硫酸マンガン、硫酸コバルトの水溶液を 0.2L/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、表面に炭酸マンガン及び炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケルを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化ニッケルについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって酸化ニッケルの表面上に各炭酸塩が均一にコーティングされていることを確認したが、その Ni と Co と Mn のモル比は 60 : 20 : 20 であった。

【 0 0 5 9 】

続いて、上記“炭酸塩がコーティングされた酸化ニッケル”に対し、 $Li/(Ni +$

Co+Mn) 比が1.10となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを850℃にて10時間大気中で焼成し、Co, Mnドープのニッケル酸リチウム (LiNiO_2) を得た (これを実施例5材料と称す)。

このようにして得られた材料は、平均粒径が6 μm 、比表面積が1.4 m^2/g 、タッブ密度が2.0 g/cc であった。

【0060】

一方、比較のため、市販の酸化ニッケルと炭酸マンガンを炭酸ニッケルと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成のCo, Mnドープのニッケル酸リチウムを作製した (これを比較例5材料と称す)。

【0061】

次に、それぞれの材料85%、アセチレンブラック8%、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 7%のスラリーを、NMP (N-メチルピロリドン) を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC (エチレンカーボネート) /DMC (ジメチルカーボネート) の比が1:1である溶媒に溶解したものを用了。

【0062】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表6に示す。

【0063】

【表 6】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 6 材料使用のもの	比較例 6 材料使用のもの
初 期 容 量	1 7 0 m A h / g	1 6 5 m A h / g
サイクル特性	8 5 %	7 8 %
安 全 性	2 6 0 ° C	2 5 5 ° C

【 0 0 6 4 】

表 6 に示される結果からも、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 7〕

前述した特開 2 0 0 0 - 2 8 1 3 5 1 号公報に開示されている方法に従って金属 Mn のアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガン、リチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とした。

【 0 0 6 6 】

この炭酸マンガン 1 kg を 0.3 ml/L の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットル中に懸濁させ、これに 0.22 ml/L の塩化ニッケル水溶液を 0.2 L/hr の速度で滴下して、表面に炭酸ニッケルがコーティングされた炭酸マンガンを得た。

【 0 0 6 7 】

上記処理を行った炭酸マンガンにつき、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び E P M A（電子線プローブマイクロアナライザー）によって炭酸マンガンの表面上に炭酸ニッケルが均一にコーティングされていることを確認したが、その Mn と Ni のモル比は 4 9 : 5 1 であった。

【0068】

続いて、上記“炭酸ニッケルがコーティングされた炭酸マンガン”に、 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Ni})$ 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを900℃にて10時間大気中で焼成し、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物を得た（これを実施例7材料と称す）。

なお、得られた材料の平均粒径は8 μm 、比表面積は1.4 m^2/g 、そしてタップ密度は2.1 g/cc であった。

【0069】

一方、比較のため、前記実施例と同じ炭酸マンガン粉体に炭酸ニッケルと炭酸リチウムの粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成のリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した（これを比較例7材料と称す）。

【0070】

次に、それぞれの材料85%、アセチレンブラック8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1：1である溶媒に溶解したものを用了。

【0071】

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を表7に示す。

【0072】

【表 7】

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 7 材料使用のもの	比較例 7 材料使用のもの
初 期 容 量	1 6 0 m A h / g	1 5 5 m A h / g
サイクル特性	8 0 %	7 6 %
安 全 性	2 8 0 ° C	2 7 4 ° C

【 0 0 7 3 】

表 7 に示される結果からも、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

【 0 0 7 4 】

【発明の効果】

以上に説明した如く、この発明によると、優れた初期容量、サイクル特性、安全性を有したリチウム二次電池の作製を可能にするリチウム二次電池用正極材料を提供できるなど、産業上極めて有用な効果がもたらされる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池の初期容量，サイクル特性，安全性の点で更に優れた性能を安定して発揮し得るリチウム二次電池用の正極材料を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属（Mn，Co，Ni等）の化合物（例えば酸化マンガン）を懸濁したアルカリ溶液，炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液にドーピング元素（遷移金属，アルカリ金属，アルカリ土類金属，B，Al等）の塩（例えば硫酸コバルト）の水溶液を滴下し、前記主体化合物表面にドーピング元素の化合物を沈殿析出させて被覆した後、このドーピング元素の被覆を有する主体化合物とリチウム化合物（例えば炭酸リチウム）とを混合して焼成することによりリチウム二次電池用正極材料を製造する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000231109]

1. 変更年月日

1993年12月 8日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名

株式会社ジャパンエナジー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000181343]

1. 変更年月日

2001年 1月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

鹿島石油株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301054313]

1. 変更年月日

2001年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社ペトカマテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.